

⑫ 公開特許公報 (A)

平1-229438

⑬ Int.Cl.

G 11 B 7/24
B 41 M 5/26

識別記号

府内整理番号

A-8421-5D

X-7265-2H

⑭ 公開 平成1年(1989)9月13日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑮ 発明の名称 光情報記録媒体

⑯ 特願 昭63-55345

⑰ 出願 昭63(1988)3月9日

⑱ 発明者 寺内 利浩 兵庫県姫路市網干区新在家940番地
 ⑲ 発明者 塚根 永芳 兵庫県姫路市網干区興浜1903-3番地
 ⑳ 出願人 ダイセル化学工業株式 大阪府堺市鉄砲町1番地
 会社
 ㉑ 代理人 弁理士 越場 隆

明細書

1. 発明の名称 光情報記録媒体

2. 特許請求の範囲

(1) 基板と該基板上に形成された光記録材料層とを少なくとも備える追記型光情報記録媒体であって、

該光記録材料層が、珪素、窒化珪素、炭化珪素、酸化珪素からなる群から選択された少なくとも一つの化合物を1乃至30モル%含有した、Fe、Co、Ni、Cu、ZnおよびAgからなる群より選ばれた少なくとも一つの元素の薄膜から主に形成されていることを特徴とする光情報記録媒体。

(2) 前記光記録材料層が、20原子%以下のGe、Se、SnおよびSbよりなる群から選択された少なくとも1種の元素を更に含有することを特徴とする第1請求項に記載の光情報記録媒体。

(3) 前記光記録材料層の厚さが、300~2000Åの範囲内であることを特徴とする第1請求項または第2請求項に記載の光記録媒体。

(4) 前記光記録材料層が、前記基板上に物理蒸着法によって形成された薄膜であることを特徴とする第1請求項から第3請求項までの何れか1項に記載の光情報記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、光情報記録媒体に関する。より詳細には、本発明は、バブル型の追記可能な光情報記録媒体において、優れた特性と耐久性を有した光記録材料層を具備した新規な光情報記録媒体の構成に関し、特に、光ディスクあるいは光カード等の高密度光情報記録媒体に有利に適用することができる。

従来の技術

記録媒体上の所定の領域に対して、唯1回の書込みを可能とした追記型(DRAW型)の光ディスクは、所望の形状の基板表面に、光記録材料層を形成してなるものである。ここで、光記録材料層を形成する記録材としては、従来、Te-Se、Te-C、TeO_x、BiTe/SbSe、TeSeSb等のカルコゲナイト系のものが広く使用されている。ここで、Te-Se、Te-C等を記録材として用いた光情報記録媒体は、所謂穴開け方式により高速高密度記録に適しており、記録信号によって変調された光を媒体に照射することによって光記録材料層上に記録情報に対応したピットを形成し、これを光学的に検出することによって記録情報の再生を行う。

しかしながら、これらカルコゲナイト系の光記録材料は、一般に耐久性に問題があり、高温高湿な環境下では記録材の性状が変化して記録一再生特性が著しく低下する。このため記録媒体の実質的な寿命が短いことが、光情報記録媒体を実用化する上で非常に大きな課題となっている。

こうした欠点を防止して、光記録材料自体の耐久性を向上させるために、特殊な成分を添加する等の対策が提案されているが、一般に記録一再生特性の維持と耐久性の向上が両立することは少なく、寧ろ、光記録材料の成分が多種になることにより大面积の薄膜形成が困難になること等が問題となっている。

そこで、耐久性、記録一再生特性、成膜性等の全てを満足する新規な光記録材として、従来のカルコゲナイト系とは全く異なる金属系の光記録材料が提案されている。具体的には、例えば「IMAGE TECHNOLOGY」、12巻、3号、(1970年)、第31~35ページに記載されたBi、Cd、Co、Au、Zr、あるいは、「Sov. J. Quant. Electron.」、2巻、6号、(1973年)、第555~558ページに記載されたW、Ta、Cu、Cr、Al、Ag、Sn、Zn、Sb、Pb、Bi、Cd等が挙げられる。これらの金属系光記録材料は、所定パワー以上のレーザービームを照射するとその表面に所謂バブルを形成し、その領域の光反射率が変化するのでこれを記録情報の再生に利用し

ている。尚、記録時にバブルを形成することから、この種の光記録材料は、バブル型と呼ばれている。

この金属系バブル型光記録材料は、光記録材料としての耐久性には優れているが、書込み時に有効なバブルを形成するためには極めて大きなパワーのレーザ光を照射する必要がある。即ち、金属系光記録材料は、耐久性が高い代わりに、書込み特性に問題がある。このために、現状では実用可能な金属系光記録材料は実現されていない。

発明が解決しようとする課題

そこで、本発明は、上記従来技術の問題点を解決し、従来のカルコゲナイト系光記録材料を使用した光情報記録媒体に匹敵する書込み一再生特性と、金属系光記録材料を使用した光情報記録媒体の耐久性とを兼ね備えた新規な追記型光記録媒体を提供することにある。

課題を解決するための手段

本発明者等は、主に金属系光記録材料の記録一

再生特性を改善することによって、前記本発明の目的を達成したものである。

即ち、本発明に従い、基板と該基板上に形成された光記録材料層とを少なくとも備える追記型光情報記録媒体であって、該光記録材料層が、珪素、窒化珪素、炭化珪素、酸化珪素からなる群から選択された少なくとも一つの化合物を1乃至30モル%含有した、Fe、Co、Ni、Cu、ZnおよびAgからなる群より選ばれた少なくとも一つの元素の薄膜から主に形成されていることを特徴とする光情報記録媒体が提供される。

また、本発明の好ましい態様に従えば、前記光記録材料層が、20モル%以下のGe、Se、SnおよびSbより成る群から選ばれた少なくとも一つの元素を更に含有することができる。

更に、本発明の一態様に従えば、前記光記録材料層の厚さが、300~2000Åの範囲内であり、前記光記録材料層は、前記基板上に、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等の物理蒸着法によって形成することができる。

作用

本発明に従う光情報記録媒体は、珪素、窒化珪素、炭化珪素、酸化珪素からなる群から選択された少なくとも一つの化合物を1乃至30モル%含有した金属系光記録材料を使用していることをその主要な特徴としている。

ここで、本発明に従う光情報記録媒体の基板として有利に使用できる材料としては、ガラス、セラミック、金属、プラスチック等を挙げることができ、特に生産性、コスト等の面で、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等の透明プラスチック類を例示することができるがこれに限定されない。尚、本明細書では、便宜的に「基板」と言っているが、光記録材料薄膜を形成する基材としては、上記材料によって形成されたディスク、カード、テープ、ドラム等を任意に選択することができる。

また、光記録材料層は、Fe、Co、Ni、Cu、ZnおよびAgからなる群より選ばれた少なくとも一つの元素に、珪素、窒化珪素、炭化珪素、酸化珪素か

ら選択された少なくとも一つの化合物を1乃至30モル%含有した材料によって形成される。

ここで、この珪素系添加物の含有量は、1~30モル%であることが必須である。即ち、具体的に後述するように、添加量が1モル%未満の場合は、レーザ照射によるバブル形成は依然として可能であるが、耐酸化性が著しく低下する。また、珪素系添加物による有意なC/N比の改善も見出されない。一方、添加量が30モル%を超えた場合は、バブル形成能が劣化すると共に媒体の熱膨張に対する耐久性が低下することが判明している。また、他の金属も材料として使用可能であると思われるが、現状では光記録材料としての機能は確認されていない。

また、本発明の一態様に従えば、本発明に従う光情報記録媒体において、その光記録材料層中には、周期律表IV族、V族、VI族に属する元素、特に好ましくはGe、Se、Sn、Sbを20原子%以下の範囲で添加することが有利である。尚、これらの元素の添加は記録感度を上昇するが、上記範囲を越

えて添加した場合は、ピット（バブル）形成時に記録材料膜の破壊が生じる。

これらの光記録材料を、前述の基板上に薄膜として形成するには、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法等の物理蒸着法を有利に利用することができる。

即ち、本発明の光情報記録媒体の光記録材料層は、目的とする光記録材料層の組成と等しい組成、あるいは蒸着効率等に応じて調整した組成を有する化合物あるいは混合物をターゲットとして使用してスパッタリング法を実施することにより、薄膜として形成することができる。ターゲットとしては、所望の組成の合金、あるいは焼結体ターゲットとして使用する方法の他に、金属ターゲット上に珪素系添加物のチップを載置してスパッタリングを行なう方法、あるいは、上記金属と珪素系混合物の二つのターゲットを用いて同時スパッタリングを行なう方法、更に、上記金属と珪素系添加物とを別々のハースに入れ電子ビームを用いて二元蒸着する方法等も有利である。

また、上述のようにして形成される光記録材料層の厚さは、300~2000Åの範囲内であることが好ましい。その理由は、記録層の厚さが上記範囲よりも小さい場合は、記録時に膜の破壊が起きてバブルが形成されなくなる。一方、膜厚が上記範囲を越えた場合は、通常のレーザパワーではバブルが形成されなくなる。

即ち、上述のように作製された本発明に従う光情報記録媒体は、具体的に後述するように、5.5mW以上のレーザビーム照射によって有効な反射率変化を示すバブルを形成する。

実施例

以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に詳述するが、以下に開示するものは本発明の一実施例に過ぎず、本発明の技術的範囲を何ら限定するものではない。

実施例1

複数個のスパッタリングターゲットを有するス

パッタリング装置中に、直径 130mm、厚さ1.2mm のプリグループ付きポリカーボネート基板をセットし、 5×10^{-3} TorrのAr雰囲気でRFスパッタリング法により光記録材料層の形成を実施した。

ここで、ターゲットは、窒化珪素（以下、SiNと記す）チップとFeチップを使用し、それぞれ異なるスパッタリングレートで成膜することによって薄膜の光記録材料層としての組成を調整した。形成した光記録材料層の厚さは、700Åであった。

また、得られた光記録媒体の性能評価のため、波長 830nmの半導体レーザーを使用して、下記の条件で情報の書き込み並びに書き込み情報の再生を実施した。再生時のレーザーパワーは1mWとした。

【条件1】光記録媒体を 2400rpmで回転しながら、中心から59mmの位置にあるトラックに 5MHz、duty40%の反復信号を記録し、記録感度並びにC/N比を測定した。

【条件2】光記録媒体を900rpmで回転しながら、中心から45mmの位置にあるトラックに

1MHz、duty50%の反復信号を記録し、記録感度およびC/N比を測定した。

第1図は、SiN含有率が5モル%の場合に、上記の【条件1】で測定した書き込みパワー対C/N比の関係を示すグラフである。このグラフから、本実施例の光情報記録媒体の記録感度が9.4mWであること、並びに、C/N比の最大値が54.4dBであることが読み取れる。

第2図は、やはりSiN含有率が5モル%の場合に、上記の【条件2】で測定した書き込みパワー対C/N比の関係を示すグラフである。このグラフから、この記録媒体の記録感度が4.1mWであること、並びに、C/N比の最大値が57dBであることが読み取れる。

実施例2

実施例1と同じスパッタリング装置を使用し、FeとSiNとのスパッタリングレートを変化することによって、Feに対するSiNの含有率を0~40モル%の範囲で変化した記録層をそれぞれ試料1~

試料9として作製した。

こうして作製した各光情報記録媒体に対して、実施例1における【条件1】と同じ条件で記録感度並びにC/N比のSiN含有率に対する依存性を評価した。第1表に結果を示す。

実施例3

実施例1および実施例2のディスクの記録層の耐久性を60℃、90%RH環境下で観察した。

その結果を第1表に示す。

第1表

試料No.	SiN含有率 (モル%)	C/N比 (dB)	記録感度 (mW)	耐久性
1	0	51.0	10.0	×
2	0.1	51.2	9.8	×
3	0.5	51.4	9.8	○
4	1	51.9	9.7	○
5	5	54.4	9.4	○
6	10	54.7	9.3	○
7	20	54.2	9.3	○
8	30	53.8	9.4	○
9	40	49.2	9.2	○

*）【条件1】で測定したC/N比の最大値を記載した。

**) 【条件1】で測定した再生RF出力が、最大値の90%に達する時のレーザー出力によって記載している。

***) 60℃、90%RH環境下で、1000時間経過後の表面を観察して評価した。尚、○は良、×はクラックの発生か酸化による変質を発見したことを意味する。

実施例 4

実施例 2において作製した試料 1、試料 5並びに試料 6について、光記録材料層の結晶状態を透過型電子顕微鏡によって観察した。第 2 表に、観察結果を示す。

第 2 表

Si N 含有率	結晶サイズ(Å)
0 モル%	500~1000
5	100~300
10	100~200

このように、本発明に従う光情報記録媒体では、一般に結晶サイズが微細化されており、これが C/N 比の実現に寄与しているものとも思われる。

発明の効果

以上詳述のように、本発明に従って提供される光情報記録媒体は、優れた記録－再生特性を

達成しながら、従来のカルコゲナイト系光記録材料では到底得ることのできなかった高い耐久性を実現している。

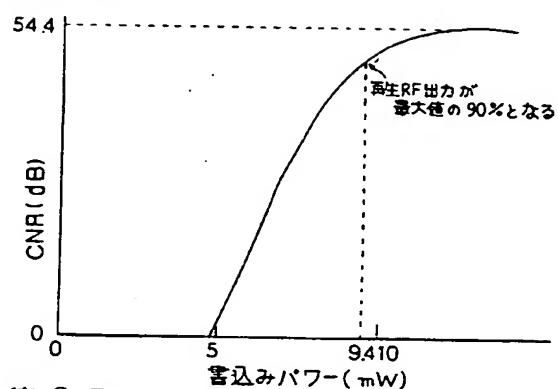
また、C/N 比等の特性を十分に高く、高密度記録にも適用することが可能であるとともに、長ピット(バブル)の形成も可能であり、幅変調記録方式にも有効に使用できる。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図並びに第 2 図は、本発明に従う光情報記録媒体の書き込みパワー対 C/N 比の関係をそれぞれ示すグラフである。

特許出願人 ダイセル化学工業株式会社
代理人 弁理士 越 場 隆

第 1 図



第 2 図

